

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORS PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

⑥1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

IN. Cl.: 2

C 01 b

Co1B 33/193

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 i - 33/18

BE 629129 (01-07-63) **

CA 713984 **

CH 437229 **

⑩

GB 1043282 **

⑪

FR 1352354 **

⑫

NL 289590 **

⑬

NL 128870 **

⑭

US 3235331 **

US 3235331 **

Offenlegungsschrift 1467.019

Aktenzeichen: P 14 67 019.0 (D 40967)

Anmeldetag: 23. Februar 1963

Offenlegungstag: 9. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 2. März 1962

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 176927

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Siliciumdioxid durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Säurelösungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Becker, Adam; Nauroth, Peter; 5047 Wesseling

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 8. 3. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1467019

OCTR. FAM.

9 12.68 809 902 750

5/100

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER
Frankfurt (Main), Weißfrauenstraße 9

Dr. Expl.

Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Siliciumdioxid
durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Säurelösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinveteiltem Siliciumdioxid durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Säurelösungen unter gleichzeitiger Zugabe der Alkalisilikat- und Säurelösung, die in einer vorgelegten wässrigen Alkalilösung eingespeist werden.

Zur Gewinnung von feinteiliger Kieselsäure sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, bei denen eine Mineralsäure einer vorgelegten Alkalisilikatlösung in Gegenwart von neutralen Salzen starker Säuren und starker Basen, wie etwa Natriumchlorid oder Natriumsulfat, zugesetzt wird. Dabei wird beispielsweise so verfahren, daß in der vorgelegten Lösung gewisse Mindestsalzkonzentrationen eingehalten werden und die Fällung derart durchgeführt wird, daß das Verhältnis der Salzanfangskonzentration zur Salzendkonzentration zwischen 1 : 1,5 oder 1 : 5,0 liegt. Nach einem anderen Verfahren wird als vorgelegte Lösung eine solche von indifferenten Elektrolyten benutzt, in die die beiden Reaktionskomponenten gleichzeitig, aber an verschiedenen Stellen eingeführt werden. Dabei sollen die Elektrolytmengen zu Beginn der Fällung mindestens 1 % und während der Fällung mindestens 5 % vom gesamten Reaktionsgemisch betragen. Sofern die Fällung so geführt wird, daß das mit den Reaktionsteilnehmern zugeführte Wasser keine Konzentrationsänderung in bezug auf den Zusatzelektrolyten im Reaktionsgemisch her-

vorrufen, kann die Reaktionslösung nach Abtrennung der gebildeten Kieselsäure im kontinuierlichen Verfahren für neue Ansätze wieder verwendet werden.

Es ist auch schon bekannt, für die Herstellung von Kieselsäurefüllstoffen mit bestimmten einstellbaren spezifischen Teilchenoberflächen die Zugabegeschwindigkeit der Säure in Abhängigkeit von Temperatur, Alkalisilikatkonzentration und Elektrolytkonzentration der Ausgangslösung in bestimmter Weise zu regeln und die Fällung bis zu einem pH-Wert von etwa 5 durchzuführen. Dabei kann die Reaktionstemperatur bis 90°C betragen. Zur Stabilisierung solcher Kieselsäureprodukte ist eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 120 bis 140°C oder eine weitere Säurebehandlung unter Zusatz von Aluminiumsulfat vorgeschlagen worden. Dabei kann die saure Nachbehandlung solange fortgesetzt werden, bis der Gehalt an Na₂O in der Kieselsäure unter 1 % gesunken ist.

Ein Verfahren zur Herstellung eines auf Wachstumskeimen aufgebauten Kieselsäuregels wird so durchgeführt, daß man ein abgestandenes Kieselsäuresol zur Gewinnung von Keimen aus hochmolekularem Kieselsäurehydrat auf etwa 60°C erhitzt und diese Keimlösung dann mit der wässrigen Suspension einer Kieselsäurelösung vermischt, die aus einer Alkalisilikatlösung mit Mineralsäure bei einem pH von 8 bis 10,7 gefällt ist.

Viele dieser Verfahren sind, insbesondere das letztgenannte, umständlich und bieten keine unbedingte Gewähr für den gleichmäßigen Ausfall der Füllstoffpartikel hinsichtlich der Größe und Beschaffenheit der Oberfläche. Auch die beschriebene kontinuierliche Arbeitsweise läßt sich nicht immer mit befriedigendem Ergebnis anwenden, weil die dauernde Umfüll-

- 3 -

lung des elektrolythaltigen Filtrats, das mitgerissene bereits gefällte Teilchen enthält, eine vorzeitig Alterung der frischen Fällung bewirkt und dadurch die Textur der ausgefallten Teilchen ungünstig beeinflusst.

Es wurde nun gefunden, daß man in einfacher Weise in einem einzigen Fällprozess ein genügend stabiles, alterungsunempfindliches, äußerst feinverteiltes und hochaktives Siliciumdioxid erhalten kann, wenn die Fällung von Alkalisilikatlösung mit Säurelösung in Abhängigkeit von dem Viskositätsverhalten des Reaktionsmediums durchgeführt wird. Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird die Alkalisilikatlösung und die Säurelösung gleichzeitig in eine vorgelegte wässrige Alkalilösung eingespeist und erfindungsgemäß die Viskosität des Reaktionsmediums für eine Zeit von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig gehalten; die Zugabe der Reaktionsteilnehmer zum Reaktionsmedium wird erst beendet, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen Wert gesunken ist, der weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegt.

Der zeitliche Viskositätsverlauf im Reaktionsmedium während der Fällung ist in der Abbildung 1 schematisch dargestellt. In der Abbildung ist die Viskosität gegen die Zeit aufgetragen. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Viskosität vom Beginn des Zusatzes von Alkalisilikat und Säure an, also anfangend mit der Zeit Null (Punkt A) bis zur 33. Minute des Fällvorganges sich praktisch nicht ändert (Punkt B). Dann beginnt ein steiler Anstieg, der zu einem Maximum bei etwa 11,5 Skalenteilen führt (Punkt C). Die Viskosität hält sich dann nur kurze Zeit, und zwar etwa 10 Minuten, auf gleicher Höhe, während das Siliciumdioxid ausfällt.

- 4 -

809902/0750

- 4 -

Vom Punkt D ab, also etwa 60 Minuten nach Beginn der Zugabe, geht die Viskosität zunächst schnell, dann langsamer zurück und erreicht in der 96. Minute einen Wert von 3,8 Skalenteilen, der also weniger als 100 % über der Ausgangsviskosität liegt. Bei Punkt E wird die Zugabe der Reaktionslösungen beendet. Die der Strecke A - B zugeordnete Zeit von 39 Minuten beträgt 44,4 % von der Gesamtfalldauer, die sich auf 96 Minuten beläuft.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird während der Fällung im Reaktionsmedium eine Temperatur über 50°C, vorzugsweise zwischen 80 und 90°C aufrechterhalten, während der pH-Wert zwischen 10 und 12, vorzugsweise auf etwa 10, eingestellt wird.

Im allgemeinen sollte die Konzentration des Alkalimetallsilikates in der Vorlage etwa 25 g SiO_2 /l Lösung nicht übersteigen. Zweckmäßigerweise hält man Mengen zwischen etwa 5 und etwa 10 g SiO_2 /l ein. Andererseits sollte das Alkalimetallsilikat, welches der Lösung zugegeben wird, einen Überschuss von 50 g/l, vorzugsweise 60 bis 250 g/l SiO_2 , enthalten. Normalerweise wird die Zugabe der Silikatlösung so lange fortgesetzt bis die Vorlage etwa mindestens 50 g SiO_2 /l enthält. Mengen von mehr als 150 g SiO_2 werden im allgemeinen nicht überschritten.

Die Säure wird vorzugsweise gleichzeitig in solchen Mengen zugegeben, daß der pH-Wert während des größten Teiles der Reaktion im wesentlichen zwischen etwa 10 bis etwa 12 liegt.

Zur Erzielung bester Resultate ist darauf zu achten, daß die Ausgangslösung des Alkalimetallsilikates praktisch frei von Wachstumskeimen ist. Das bedeutet, daß das Reaktionsgefäß entsprechend rein gehalten werden soll.

- 5 -

- 5 -

Man kann, um die Stabilität des Produktes zu verbessern, im Anschluß an die Fällung durch weitere Säurezugabe den pH-Wert auf etwa 7 einstellen. Durch weiteren Zusatz von konzentrierter Säure kann ein pH-Wert unter 5, z.B. von etwa 2,5 eingestellt werden. Danach wird das Siliciumdioxid von der Flüssigkeit abgetrennt.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhält man ein reines Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße zwischen 0,01 und 0,03 μ und einer spezifischen Oberfläche oberhalb 200 m^2/g , insbesondere zwischen 240 und 260 m^2/g , gemessen nach der BET-Methode. Durch eine Temperaturbehandlung kann die spezifische Oberfläche z. B. auf 100 bis 150 m^2/g erniedrigt werden. Die Produkte lassen sich nach dem Trocknen und Mahlen leicht und in guter Verteilung in Elastomeren dispergieren. Vulkanisate aus natürlichem oder synthetischem Kautschuk, die mit den erfindungsgemäß gewonnenen Füllstoffen verstärkt sind, weisen infolge feinsten Verteilung der Füllstoffpartikel eine hohe Transparenz auf und zeichnen sich durch ihre guten mechanischen Eigenschaften aus.

Beispiel

Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung werden in einem 80 l fassenden Behälter 11,5 l Wasser von 80°C vorgelegt und bis zu einem pH von 10 mit einer verdünnten Wasserglaslösung versetzt. Dann werden bei 86°C innerhalb von 100 Minuten gleichzeitig eine Natriumsilikatlösung vom spezifischen Gewicht 1,063 und eine Schwefelsäurelösung mit 90 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ in die Vorlage eingespeist. Die Zulaufgeschwindigkeit der Säure beträgt etwa 1/3 bis 1/4 von derjenigen der Alkalisilikatlösung. Es wird ein pH-Wert zwischen etwa 10 und 11,5 eingehalten. Die Zugabe dauert etwa 100 Minuten. Die Visko-

- 6 -

8.09902/0750

sität steigt dabei von 2,2 Einheiten auf 11,5 Einheiten an.

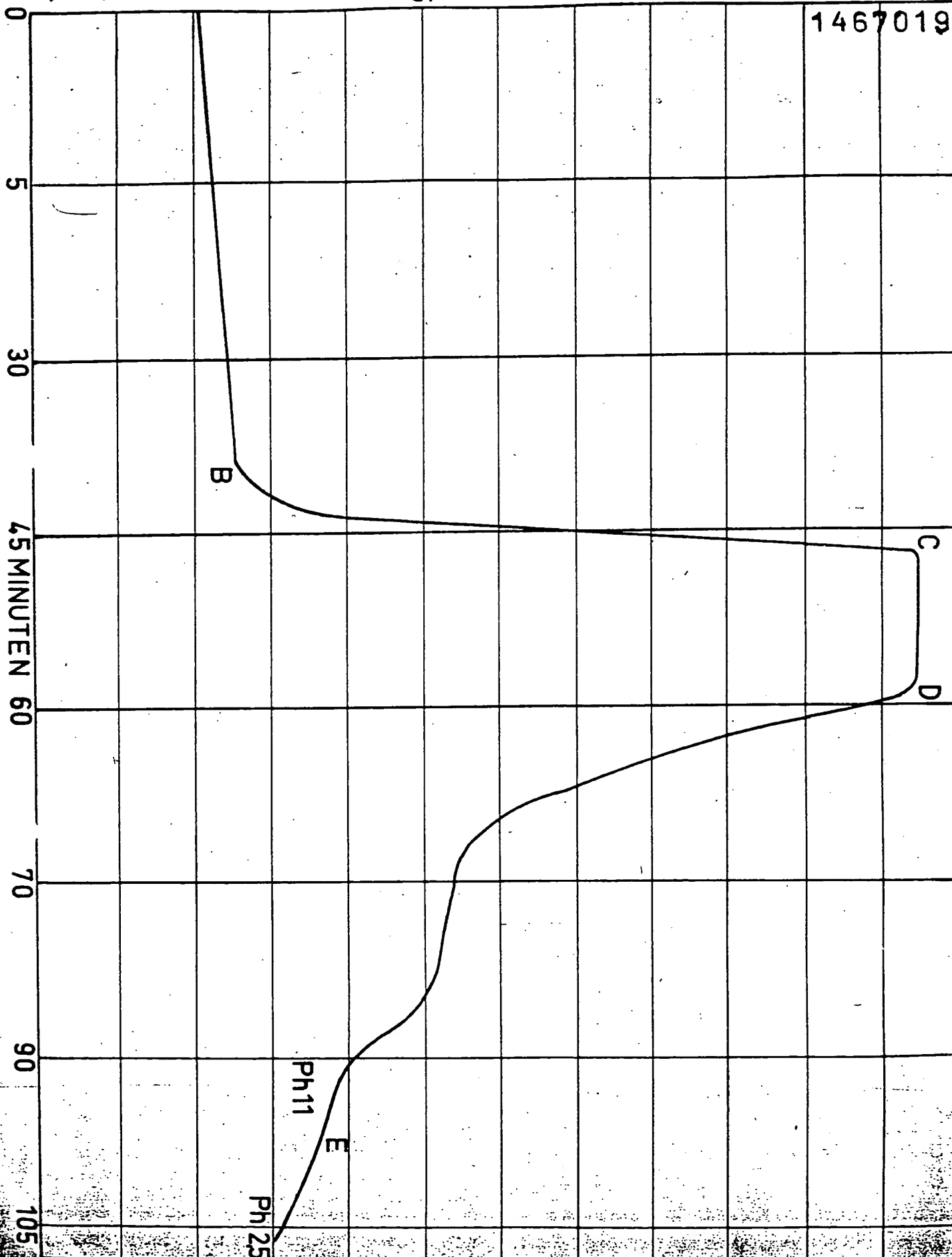
Nach Erreichen des Punktes G fällt sie auf 3,8 Einheiten ab. Die Zugabe der Säure und des Wasserglases wird während einer Zeit von etwa 100 Minuten unter Einhaltung des genannten pH-Bereiches fortgesetzt. Die Fäll-Lösung enthält etwa 50 g SiO_2 /l. Sie wird sodann auf einen pH-Wert von 7 und anschließend auf einen solchen von 2,5 angesäuert. Das nach Abtrennung des Wassers und Trocknung erhaltene Siliciumdioxid ist äußerst feinteilig und weist eine spezifische Teilchenoberfläche von etwa 250 m²/g auf, wobei die Teilchengröße im Bereich zwischen 0,01 und 0,03 μ liegt.

Anstelle der Schwefelsäure kann die Fällung auch unter Verwendung anderer sauer reagierender Stoffe vorgenommen werden. Beispiele hierfür sind Kohlendioxid, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniumchlorid.

- ① Verfahren zur Herstellung feinverteilter Kieselsäure durch Umsetzung von Alkalisilikatlösung mit Säurelösung, wobei die Alkalisilikatlösung und die Säurelösung gleichzeitig in eine vorgelegte wässrige ^{Ex. unique: solution diluée v. sol.} Alkalilösung eingespeist werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig gehalten und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer erst beendet wird, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen Wert gesunken ist, der weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Fällung im Reaktionsmedium die Temperatur zwischen 80 und 90°C und der pH-Wert zwischen etwa 10 und 12, vorzugsweise bei etwa 10, gehalten wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Fällung die Suspension durch weitere Säurezugabe auf einen pH-Wert von etwa 7 eingestellt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezugabe nach Abschluß der Fällung fortgesetzt wird, bis die Fällsuspension einen pH-Wert von etwa 2,5 aufweist.

1. Februar 1963
Dr.Bf/Te

1467019



This Page Blank (uspto)